

КВАНТОВЫЙ ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРЕМНИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

П. В. Энкович*, В. В. Бражкин, С. Г. Ляпин, С. М. Стишов

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2018 г.,
после переработки 21 августа 2018 г.
Принята к публикации 22 августа 2018 г.

Проведены прецизионные исследования рамановского рассеяния изотопически чистыми монокристаллами кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si в диапазоне температур от 8 К до 300 К. Обнаружено, что при температурах $T \leq 100$ К расхождение нормированных рамановских частот изотопов ^{28}Si и ^{30}Si примерно на $0.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ при ошибке измерения $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ однозначно указывает на проявление квантовых эффектов, затухающих при повышении температуры. На основе экспериментальных данных по изотопическим эффектам в алмазе и кремнии проведены оценки возможности наблюдения квантовых изотопических эффектов в германии.

DOI: 10.1134/S0044451019020056

1. ВВЕДЕНИЕ

В соответствие с принципом неопределенности Гейзенберга локализация частицы сопровождается повышением ее кинетической энергии на величину обратно пропорциональную ее массе. Соответственно вещества, состоящие из изотопов одного и того же элемента, обладают несколько разными физическими свойствами, благодаря различным квантовым вкладам. Наиболее ярко эта квантовая особенность проявляется в вариации удельного объема изотопически различных веществ, что отчетливо наблюдалось в случае алмазоподобных полупроводников. Изменение параметров решетки в зависимости от изотопического состава для алмазоподобных полупроводников исследовалось как теоретически, так и экспериментально во многих работах [1–6]. Из них наиболее прецизионные измерения были, по-видимому, проведены в работах [5, 6] для случая кремния. Укажем также работы по детальному исследованию температурной зависимости параметров решетки монокристаллов Ge и Si различного изотопического состава в диапазоне от 4.7 К до 700 К [4–6] и влияния концентрации ^{13}C изотопа на параметр решетки алмаза [7]. Рентгеновские и рамановские исследования изотопических эффек-

тов в алмазе при высоких давлениях проводились в работах [8–11].

Рамановская спектроскопия является достаточно чувствительным методом исследования изотопических эффектов. Однако выявление квантовых вкладов представляет определенные трудности, поскольку их необходимо выделить на фоне классических изотопических сдвигов частот рамановских мод.

Для совершенных монокристаллов частоты колебаний могут быть определены с очень высокой точностью (порядка 0.01 %). В случае алмаза рамановские исследования позволили изучить изотопические квантовые эффекты в его монокристаллах при высоких давлениях [9], при этом рамановские частоты определялись с точностью $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$. Разница нормированных частот изотопов ^{12}C и ^{13}C при нормальных условиях составляла около 2.6 см^{-1} , поэтому точность измерения $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ была заведомо достаточна для исследования изотопических эффектов. Заметим, что примерная оценка изменения нормированной частоты для изотопов алмаза в рамках квазигармонического приближения $\Delta\omega/\omega \approx \gamma\Delta V/V$, где $\gamma \approx 1$ — постоянная Грюнайтзена для оптической моды колебаний, дает значение $\Delta\omega \approx 0.7 \text{ см}^{-1}$, что почти в четыре раза меньше наблюдаемого.

Кремний является более сложным объектом для изучения изотопических эффектов, поскольку име-

* E-mail: enkovich@hppi.troitsk.ru

ет более низкую температуру Дебая ($\Theta_D \sim 640$ К) по сравнению с алмазом ($\Theta_D \sim 2200$ К). Измерения параметров решетки кремния [5, 6] показали, что даже при низких температурах разность удельных объемов двух наиболее различных, крайних изотопов ^{28}Si и ^{30}Si не превышает 0.017%–0.019% (в три раза меньше чем у изотопов алмаза ^{12}C и ^{13}C при комнатной температуре). Эта величина может быть получена в рамках простой дебаевской модели. Объемное расширение, обусловленное квантовыми эффектами, для каждого из изотопов можно записать в виде [8]

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{9}{8} \gamma \frac{\Theta_D}{k_0 V_0},$$

где температура Дебая Θ_D для изотопов ^{28}Si и ^{30}Si равна соответственно 641 К и 616 К [8], $\gamma \approx 1$, а $k_0 = -V_0(\partial P/\partial V)_T$ — модуль объемного сжатия, равный 97.8 ГПа [9]. В результате имеем

$$\frac{\Delta V^{28-30}}{V^{30}} \approx 1.9 \cdot 10^{-4}.$$

Из упрощенной оценки для изменения нормированных частот $\Delta\omega/\omega \approx \gamma\Delta V/V$ имеем $\Delta\omega \approx 0.1 \text{ см}^{-1}$, что близко к лучшей точности измерений. Однако, как сказано выше, в случае алмаза оказалось, что эта оценка была занижена по сравнению с экспериментальной величиной в четыре раза, что позволяет надеяться на обнаружение и изучение изотопического эффекта в кремнии рамановским методом.

Исследование квантовых изотопических эффектов рамановским методом для изотопически чистых монокристаллов кремния ранее не проводилось. В ряде работ изучались кристаллы кремния различного изотопического состава при комнатной температуре (например, [12]) либо при низкой (фиксированной) температуре [13, 14]. При этом отмечалось, что вклад квантовых эффектов, хоть и очень малый, по-видимому, может быть измерен. Температурные зависимости частот для рамановских спектров проводились лишь с использованием природного изотопа кремния, близкого по составу к ^{28}Si [15, 16].

Что касается изучения изотопических эффектов в германии, то были проведены измерения параметров решетки изотопов германия при фиксированных температурах 30 К и 300 К [5]. Было установлено, что величина эффекта ($\Delta a/a$) для 1 а.е.м. в германии составляет $-0.88 \cdot 10^{-5}$ и $-0.36 \cdot 10^{-5}$ соответственно при температурах 30 К и 300 К. Среди исследований, направленных на изучение изотопических эффектов в монокристаллах германия при

помощи рамановского рассеяния, можно отметить лишь работу [17]. В данной работе исследовалось рамановское рассеяние в изотопах германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge и германии природного изотопического состава под давлением и при комнатной температуре. Точность экспериментальных данных оказалась недостаточной для обнаружения квантовых эффектов в германии. Это в большей степени было связано не с экспериментальными возможностями установки, а с тем, что комнатная температура, при которой проводились измерения, сравнима с дебаевской температурой для германия ($\Theta_D = 373$ К). Вопрос о величине квантовых эффектов в германии и о возможности их наблюдения методом рамановского рассеяния до сих пор остается открытым.

Цель настоящей работы состояла в изучении рамановских спектров для изотопически чистых монокристаллов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si в широком температурном интервале от 8 К до 300 К. Дополнительно мы оценили величину квантового вклада в рамановские спектры для изотопов германия, исходя из сравнительного анализа квантовых эффектов в алмазоподобных полупроводниках.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокочистые монокристаллы кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si были выращены в кристаллографическом направлении [100] методом бестигельной зонной плавки в атмосфере высокочистого аргона [12]. Структурное совершенство монокристаллов оценивалось методом рентгеновской дифракции и селективного травления. Процентное содержание атомов каждого изотопа для всех трех типов кристаллов составляло свыше 99.9%. Содержание в образцах примесей углерода и кислорода, измеренное методом ИК-спектроскопии, не превышало $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Измерения зависимости спектров изотопов кремния от температуры в диапазоне 80–300 К были выполнены с использованием криосистемы Linkam THMS600, низкотемпературный столик которой был закреплен в микроскопе Olympus BX51. Микроскоп, оснащенный объективом с увеличением 50, обеспечивал фокусировку возбуждающего лазерного излучения на образце и сбор излучения рамановского рассеяния. По нашим оценкам ошибка измерения частоты комбинационного рассеяния в данном диапазоне температур для всех изотопов составляла около $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. При более низких температурах рамановские спектры были получены

с использованием оптического гелиевого криостата (Oxford Optistat SXM), который позволяет проводить измерения при температурах 4.2–300 К с точностью стабилизации температуры около 0.1 К.

В качестве источника возбуждения использовался Ag^+ -лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью 30 мВт. Для оценки возможного влияния нагрева образца лазерным излучением были проведены измерения спектров в диапазоне мощностей на образце от 1 мВт до 15 мВт. В дальнейших измерениях использовалось излучение мощностью менее 1.5 мВт, не вызывающие регистрируемого нагрева образцов. Сигнал анализировался в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного спектрометра Princeton Instruments TriVista 555 с охлаждаемым жидким азотом CCD-детектором. Спектральная ширина щелей составляла около 0.6 см^{-1} . Калибровка спектрального положения рамановских пиков осуществлялась по линиям неоновой лампы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рамановские частоты для изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si при комнатной температуре равны соответственно — 521.3 см^{-1} , 512.6 см^{-1} и 503.8 см^{-1} . На рис. 1а представлены рамановские спектры монокристаллов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , измеренные при комнатной температуре и температуре 8 К. Пики линий рамановского рассеяния имеют форму кривых Лоренца с полушириной 3.3 см^{-1} при комнатной температуре, что хорошо согласуется с данными работы [12].

На рис. 1б показаны разности экспериментальных значений частот для каждого изотопа кремния и нормированными на частоту изотопа кремния ^{28}Si ($\omega = \omega_0 \sqrt{28/m}$) (ω_0 — частота изотопа кремния ^{28}Si) частотами, полученными в рамках гармонического приближения, при комнатной и низкой температурах. Данное приближение справедливо в «классическом» пределе.

Видно, что при комнатной температуре точки, соответствующие частотам изотопов ^{29}Si и ^{30}Si близки к линии гармонического приближения (отклонение лишь незначительно превышает точность измерений). Вместе с тем при температуре $T = 80 \text{ К}$ точки, соответствующие рамановским частотам изотопов кремния ^{29}Si и ^{30}Si , уже заметно отклоняются от классического предела.

Температурные зависимости рамановских частот для всех трех изотопически чистых монокристаллов кремния представлены на рис. 2. На дан-

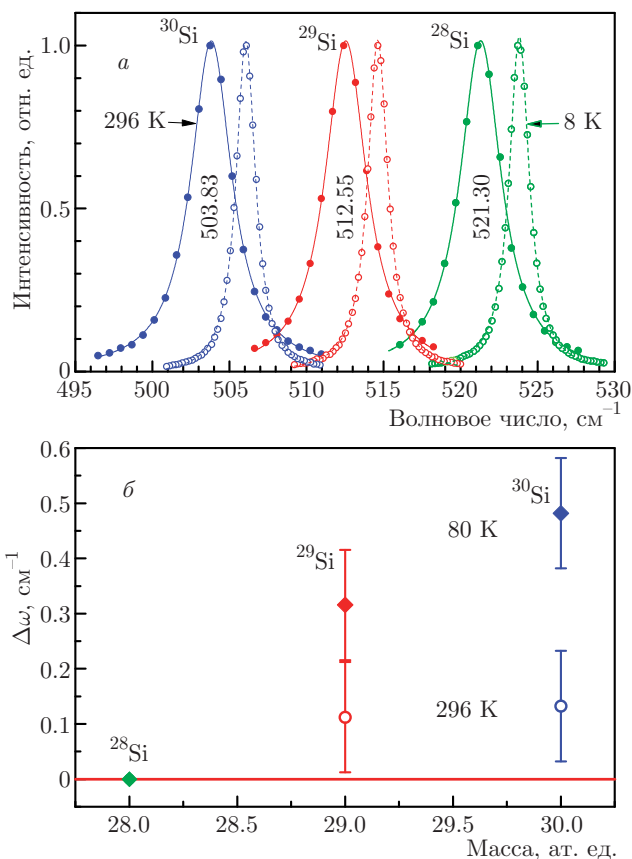


Рис. 1. а) Рамановские спектры кремния с различным изотопическим составом, измеренные при температурах 296 К и 8 К; б) отклонения экспериментальных значений рамановских частот изотопически чистых монокристаллов кремния от частот, полученных в рамках гармонического приближения, с нормированием на частоту изотопа кремния ^{28}Si в зависимости от атомной массы изотопа при комнатной и низкой температурах ($\Delta\omega = \omega - \omega_0 \sqrt{28/m}$). В классическом пределе эти отклонения должны быть тождественно равны нулю

ном рисунке объединены четыре серии экспериментальных данных: три из них получены до $T = 80 \text{ К}$ и четвертая до $T = 8 \text{ К}$. Полученные данные были аппроксимированы выражениями, соответствующими ангармоническому распаду оптических фононов для нормальных кристаллов без фазовых переходов. Мы использовали зависимости $\omega(T)$, определяемые вкладом в фонон-фононное рассеяние, описываемым как распад оптического фонона, соответствующего точке Γ зоны Бриллюэна, на два акустических фонона с противоположными импульсами и принадлежащими одной и той же ветви (модель Клеменса) [18]. Зависимость сдвига рамановской частоты от температуры при этом описывается выражением

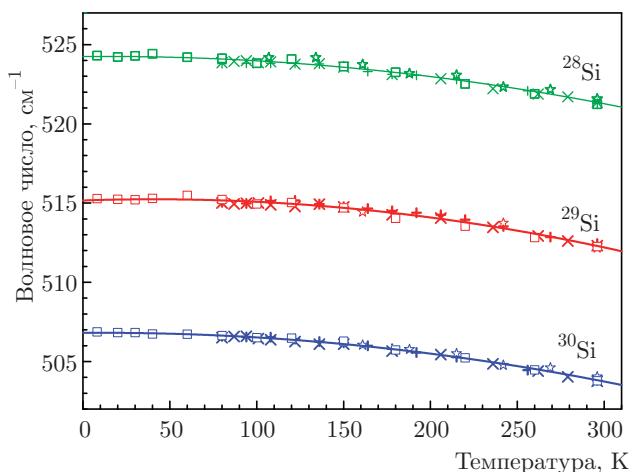


Рис. 2. Температурные зависимости рамановских частот изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si в диапазоне от 8 К до 296 К. Сплошными линиями показаны аппроксимации по Клеменсу

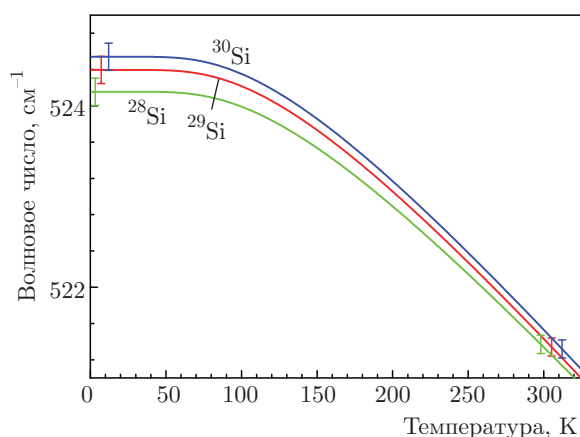


Рис. 3. Температурные зависимости рамановских частот изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , представленных приведенными и нормированными кривыми аппроксимации по модели Клеменса (характерная величина ошибки указана как при низких, так и при комнатных температурах)

$$\omega(T) = \omega_0 - A \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1},$$

где ω_0 — энергия фонона в точке Γ зоны Бриллюэна при $T = 0$; A — ангармонический коэффициент третьего порядка.

На рис. 3 представлены приведенные и нормированные кривые аппроксимации экспериментальных частот для изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si по модели Клеменса в зависимости от температуры (частоты для изотопов ^{29}Si и ^{30}Si нормированы на квадратный корень из обратного отношения масс).

Из полученных данных видно, что расхождение кривых, которое как раз соответствует квантовому

вкладу, увеличивается по мере понижения температуры. При комнатной температуре отличие нормированных частот (около 0.15%) близко к точности измерений (около 0.1 см^{-1}), тогда как при низких температурах квантовый вклад в частоты колебаний фиксируется вполне надежно: разность частоты изотопа ^{28}Si и нормированной частоты изотопа ^{30}Si составляет $0.4 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ при точности измерений с учетом большой статистики $\pm 0.1\text{--}0.15 \text{ см}^{-1}$, причем понижение температуры ниже 80–100 К, слабо влияет на величину квантовых эффектов в кремнии. Это же ранее наблюдалось и для квантового вклада в разность удельных объемов изотопов кремния [6].

Таким образом, как и в случае алмаза, различие нормированных частот изотопов кремния примерно в четыре раза превышает оценки из квазигармонического приближения. По сравнению с алмазом, величина квантовых эффектов в рамановских спектрах в кремнии почти на порядок меньше, и они становятся хорошо заметными лишь при низких температурах.

Представляет интерес оценить возможность наблюдения квантовых эффектов в Ge методом рамановского рассеяния. Объемное расширение, обусловленное квантовыми эффектами, для каждого из изотопов, как указывалось выше, рассчитывается по формуле

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{9}{8} \gamma \frac{\Theta_D}{k_0 V_0},$$

где Θ_D — температура Дебая, γ — постоянная Грюнайзена равная 1, и $k_0 = -V_0(\partial P/\partial V)_T$ — модуль объемного сжатия. Для оценки величины $\Delta V/V_0$ были взяты следующие значения:

алмаз — $\Theta_D = 2200 \text{ К}$, $k_0 = 442 \text{ ГПа}$, $V_0 = 3.42 \text{ см}^3/\text{моль}$;

кремний — $\Theta_D = 645 \text{ К}$, $k_0 = 98.8 \text{ ГПа}$, $V_0 = 12.0588 \text{ см}^3/\text{моль}$;

германий — $\Theta_D = 373 \text{ К}$, $k_0 = 77.2 \text{ ГПа}$, $V_0 = 13.64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

В результате теоретических оценок для величин относительного изменения объема имеем:

изотопы углерода ^{12}C и ^{13}C — $\Delta V^{12-13}/V^{13} = 5.2 \cdot 10^{-4}$ (эксперимент $5 - 7 \cdot 10^{-4}$);

изотопы кремния ^{28}Si и ^{30}Si — $\Delta V^{28-30}/V^{30} = 1.9 \cdot 10^{-4}$ (эксперимент $1.7 - 1.9 \cdot 10^{-4}$);

изотопы германия ^{70}Ge и ^{76}Ge — $\Delta V^{70-76}/V^{76} = 1.3 \cdot 10^{-4}$ (эксперимент $1.6 \cdot 10^{-4}$).

На рис. 4 представлена линейная аппроксимация относительного изменения рамановских частот ($\Delta\omega/\omega$), отнормированных на массу, для изотопов алмаза ^{12}C и ^{13}C , кремния ^{28}Si и ^{30}Si от теоретических оценок относительного изменения их объемов.

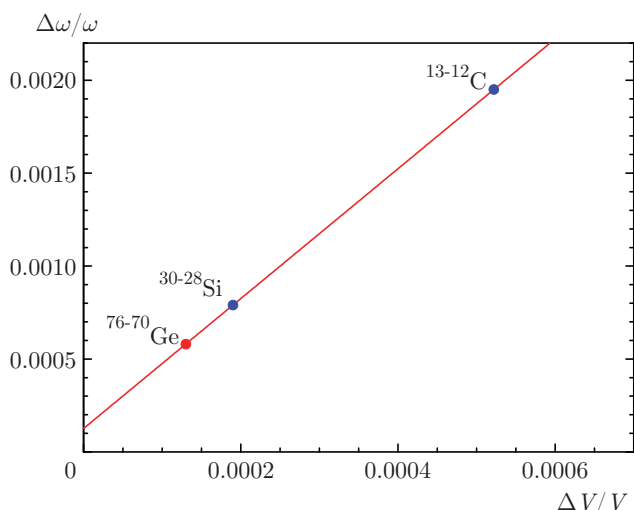


Рис. 4. Зависимости величины относительного изменения рамановских частот для изотопов алмаза ^{12}C и ^{13}C , кремния ^{28}Si и ^{30}Si , германия ^{70}Ge и ^{76}Ge от теоретических оценок относительного изменения их объемов. Экспериментальные данные для алмаза и кремния взяты при температуре 80 К. Сплошной линией показана аппроксимация данных

Из полученной зависимости можно оценить величину относительного изменения частоты для Ge: $\Delta\omega/\omega \approx 6 \cdot 10^{-4}$, что соответствует абсолютной разности отнормированных частот $\Delta\omega \approx 0.2 \text{ см}^{-1}$. Учитывая, что точность определения рамановских частот в наших измерениях составляет $0.1\text{--}0.15 \text{ см}^{-1}$, можно надеяться зарегистрировать квантовый изотопический эффект в германии при низких температурах.

В заключение отметим, что квантовые эффекты в изотопах кремния, измеряемые методом рамановской спектроскопии, при температурах $T = 80 \text{ К}$ и более низких температурах в 3–4 раза превышают ошибку измерения. При существующей точности измерений, судя по оценкам, можно зафиксировать квантовый эффект в германии при низких температурах для крайних изотопов.

Авторы выражают благодарность А. В. Гусеву, В. А. Гавве, М. Ф. Чурбанову (Институт химии высокочистых веществ РАН) за предоставленные образцы.

Работа П. В. Э. (измерения, обработка данных, написание статьи) выполнена при финансовой поддержке фондов РФФИ (грант № 18-32-00693) и РНФ (грант № 14-22-00093), работа В. В. Б. (написание статьи, обработка данных) выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-22-00093), остальных соавторов: С. М. С. (обработка данных, напи-

сание статьи), С. Г. Л. (измерения) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-02040).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pavone and S. Baroni, Sol. St. Comm. **90**, 295 (1994).
2. C. P. Herrero, Sol. St. Comm. **110**, 243 (1999).
3. J. C. Noya, C. P. Herrero, and R. Ramírez, Phys. Rev. B **56**, 237 (1997).
4. A. Kazimirov, J. Zegenhagen, and M. Cardona, Science **282**, 930 (1998).
5. E. Sozontov, L. Cao, A. Kazimirov, V. Kohn, M. Konuma, M. Cardona, and J. Zegenhagen, Phys. Rev. Lett. **86**, 5329 (2001).
6. H.-C. Wille, Y. V. Shvyd'ko, E. Gerdau, M. Lerche, M. Lucht, H. D. Rüter, and J. Zegenhagen, Phys. Rev. Lett. **89**, 285901 (2002).
7. H. Holloway, K. Hass, M. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, Phys. Rev. B **44**, 7123 (1991).
8. M. Muinov, H. Kanda, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **50**, 13860 (1994).
9. P. V. Enkovich, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin, H. Kanda, A. P. Novikov, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **93**, 014308 (2016).
10. Ph. Gillet, G. Fiquet, I. Daniel, B. Reynard, and M. Hanfland, Phys. Rev. B **60**, 14660 (1999).
11. T. Yamanaka, S. Morimoto, H. Kanda, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **49**, 9341 (1994).
12. V. G. Plotnichenko, V. O. Nazaryants, E. B. Kryukova, V. V. Koltashev, V. O. Sokolov, and E. M. Dianov, Appl. Opt. **50**, 4633 (2011).
13. F. Widulle, T. Ruf, A. Göbel, I. Silier, E. Schönherr, M. Cardona, J. Camacho, A. Cantarero, W. Kriegseis, and V. I. Ozogin, Physica B **263–264**, 381 (1999).
14. F. Widulle, T. Ruf, M. Konuma, I. Silier, M. Cardona, W. Kriegseis, and V. I. Ozogin, Sol. St. Comm. **118**, 1 (2001).
15. T. R. Hart, R. L. Aggarwal, and B. Lax, Phys. Rev. B **1**, 638 (1970).
16. R. Tsu and J. G. Hernandez, Appl. Phys. Lett. **41**, 1016 (1982).
17. Ю. А. Тимофеев, Б. В. Виноградов, С. М. Стишов, Письма в ЖЭТФ **69**, 211 (1999).
18. M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Prawer, and R. Beserman, Phys. Rev. B **61**, 3391 (2000).